

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-261723

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl.

C08F 2/44
C08F291/02
C09J 4/02
C09J 11/02

(21)Application number : 2000-081946 (71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 23.03.2000 (72)Inventor : MIHARA HIDEHIRO
SAKURAI TETSUYA
TAGUCHI KOICHI

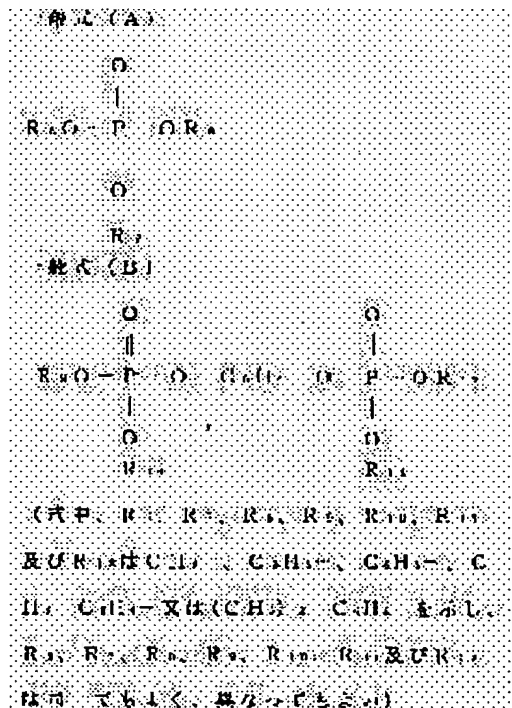
(54) FLAME-RETARDED RESIN COMPOSITION, FLAME-RETARDED ADHESIVE COMPOSITION AND METALLIC JOINED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame-retarded resin composition hardly providing bad effects to a human body or the environment, and excellent in flame retardancy and adhesion, and further to provide a flame-retarded adhesive composition.

SOLUTION: This flame-retarded resin composition comprises (1) a polymerizable vinyl monomer, (2) a polymerization initiator, (3) a reducing agent, (4) a phosphoric ester and (5) a metal hydroxide. The composition can further contain (6) an elastomer component, and the flame-retarded resin composition can be the flame-retarded adhesive composition.

Compounds represented by general formulas (A) and/or (B) wherein, R₆ to R₁₂ are each CH₃-, C₂H₅-, C₆H₅-, CH₃-C₆H₄- or (CH₃)₂-C₆H₃- and the R₆ to R₁₂ may be the same as or different from one another are preferable as the phosphoric ester.



LEGAL STATUS

³ C₁-C₂₀ methac
⁴ NEMP

AN 2001:704758 CAPLUS
 DN 135:258201
 ED Entered STN: 27 Sep 2001
 TI Fire-resistant polyacrylic adhesive compositions containing phosphate esters and metal hydroxides
 IN Mihara, Hidehiro; Sakurai, Tetsuya; Taguchi, Koichi
 PA Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.
 CODEN: JKXXAF

DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08F002-44
 ICS C08F002-44; C08F291-02; C09J004-02; C09J011-02
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
 Section cross-reference(s): 55, 56

FAN. CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2001261723	A2	20010926	JP 2000-81946	20000323
PRAI	JP 2000-81946		20000323		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2001261723	ICM	C08F002-44
	ICS	C08F002-44; C08F291-02; C09J004-02; C09J011-02

OS MARPAT 135:258201

AB The adhesive composition, particularly, useful for bonding metals, comprises (1) a polymerizable vinyl monomer, (2) a polymerization initiator, (3) a reducing

agent, (4) a fireproofing agent containing phosphoric acid ester and a metal hydroxide, and (5) a elastomer. Thus, a two-component adhesive composition comprising component 1 containing 100 parts mixture of acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) 10.0, Me methacrylate -butadiene-acrylonitrile-styrene rubber (MBAS) 6.7, Me methacrylate 46.7, 2-hydroxyethyl methacrylate 15.6, isobornyl methacrylate 15.6, cumene hydroperoxide 4.6, paraffin 0.4 and p-methoxyphenol 0.4 parts, 10 parts tri-Ph phosphate and 40 parts aluminum hydroxide, and component 2 containing 100 parts mixture of NBR 10.0, MBAS 7.0, Me methacrylate 48.3, 2-hydroxyethyl methacrylate 16.2, isobornyl methacrylate 16.2, vanadyl acetylacetonate 0.6, paraffin 0.4 and acid phosphoxyethyl methacrylate 0.9 parts, 10 parts tri-Ph phosphate and 40 parts ~~aluminum~~ hydroxide was mixed, applied to steel plates and overlaid, showing tensile shear adhesion strength 15.2 MPa and fire resistance rating V-1.

ST polyacrylic adhesive fire resistance metal; phosphate ester metal hydroxide fireproofing agent

IT Synthetic rubber, uses

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (acrylonitrile-butadiene-Me methacrylate-styrene;
 fire-resistant polyacrylic adhesive compns. containing phosphate esters and metal hydroxides particularly for bonding metals)

IT Fire-resistant materials

(adhesives; fire-resistant polyacrylic adhesive compns. containing phosphate esters and metal hydroxides particularly for bonding metals)

IT Fireproofing agents

Polymerization catalysts

(fire-resistant polyacrylic adhesive compns. containing phosphate esters and metal hydroxides particularly for bonding metals)

IT Nitrile rubber, uses

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(fire-resistant polyacrylic adhesive compns. containing phosphate esters and metal hydroxides particularly for bonding metals)

IBMA
NEMP

IT Metals, miscellaneous
 RL: MSC (Miscellaneous)
 (fire-resistant polyacrylic adhesive compns. containing phosphate esters and metal hydroxides particularly for bonding metals)

IT Adhesives
 (fire-resistant; fire-resistant polyacrylic adhesive compns. containing phosphate esters and metal hydroxides particularly for bonding metals)

IT Hydroxides (inorganic)
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (fireproofing agents; fire-resistant polyacrylic adhesive compns. containing phosphate esters and metal hydroxides particularly for bonding metals)

IT 80-15-9, Cumene hydroperoxide
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
 (fire-resistant polyacrylic adhesive compns. containing phosphate esters and metal hydroxides particularly for bonding metals)

IT 313475-43-3P
 RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (fire-resistant polyacrylic adhesive compns. containing phosphate esters and metal hydroxides particularly for bonding metals)

IT 78-40-0, Triethyl phosphate 115-86-6, Triphenyl phosphate 7664-38-2D, Phosphoric acid, esters, uses 21645-51-2, Aluminum hydroxide, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (fireproofing agent; fire-resistant polyacrylic adhesive compns. containing phosphate esters and metal hydroxides particularly for bonding metals)

IT 9003-18-3
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (nitrile rubber, fire-resistant polyacrylic adhesive compns. containing phosphate esters and metal hydroxides particularly for bonding metals)

IT 3153-26-2
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
 (reducing agent; fire-resistant polyacrylic adhesive compns. containing phosphate esters and metal hydroxides particularly for bonding metals)

IT 9010-94-0, Acrylonitrile-butadienemethyl methacrylate-styrene copolymer
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (rubber; fire-resistant polyacrylic adhesive compns. containing phosphate esters and metal hydroxides particularly for bonding metals)

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the flame-retardant-resin constituent excellent in the adhesive property, especially the fire-resistant adhesives constituent of the room-temperature-setting mold suitable for junction of a metal.

[0002]

[Description of the Prior Art] The metal plate is used for interior material, for example, the partition plate, a door, an elevator, etc. of a building, and the storage shed.

[0003] As adhesives used for metal bonding, it is required under ordinary temperature in respect of laborsaving, saving resources, and energy saving that the ordinary temperature fast-hardening mold adhesives constituent hardened for a short time should be used. Conventionally, as an ordinary temperature fast-hardening mold adhesives constituent, the 2 liquid type fast-hardening epoxy system adhesives constituent, the anaerobic adhesive constituent, the instantaneous adhesive constituent, and the acrylic adhesives constituent (SGA) of the second generation are known.

[0004] Base resin and a curing agent are measured, it mixes, and 2 liquid type fast-hardening epoxy system adhesives are applied to adherend, and are hardened by the reaction of base resin and a curing agent. However, 2 liquid type fast-hardening epoxy system adhesives had the fault that peel strength and impact strength were low.

[0005] Anaerobic adhesive is hardened by sticking an adhesives constituent by pressure between adherends, and intercepting air. however, when having stuck an anaerobic adhesive constituent by pressure and some adhesives constituents carried out Hami appearance from adherend, the part which carried out Hami appearance had the fault of not hardening in order to contact air. Moreover, there was a fault of not hardening also when the path clearance between adherends is large.

[0006] An instantaneous adhesive usually uses cyanoacrylate as a principal component, and is excellent in workability. However, there was a fault that peel strength and impact strength were low, and there was a fault that moisture resistance and a water resisting property were inferior.

[0007] although SGA is 2 acidity or alkalinity -- exact measuring of 2 liquid -- not needing -- measuring and mixing -- imperfection -- even when -- occasionally, in order to harden at least contact of 2 liquid in several minutes - dozens of minutes in ordinary temperature, it excels in workability, moreover, peel strength and impact strength are high and Hami appearance is carried out, and since hardening of a part is also good, it is used widely.

[0008] Since it is an organic high molecular compound, when the metal zygote pasted up by SGA encounters a fire, hardened SGA produces the depolymerization or the pyrolysis of a macromolecule chain, and it becomes impossible however, to achieve the function as adhesives. Consequently, the metal zygote used for the application the outbreak of a fire is assumed to be had constraint that the conventional SGA could not be used.

[0009] Consequently, the approach and welding operator method using the double-sided tape which gave fire retardancy are adopted as the application with risk of a joint being put to a flame.

[0010] The fast-hardening mold fire retardancy double-sided tape which added a photopolymerization initiator and ammonium polyphosphate is indicated by JP,9-194797,A and JP,10-140094,A as an approach using the double-sided tape which gave fire retardancy.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by this approach, the technical problem that endurance ran short occurred for the application which metal bonding is not made since adherend may penetrate ultraviolet rays, and a quantity load joins for a long period of time since the adhesive property is small.

[0012] Moreover, the fire-resistant double-sided tape which blended with JP,8-198907,A the flame retarder which brominated the aromatic series ring, and the antimony trioxide is indicated. However, although the combination of a halogenated compound and the fire-resistant compound of an antimony trioxide was excellent in fire retardancy with the synergistic effect, it was apprehensive about generating dioxin at the time of decomposition, and the halogenation flame retarder generated corrosive gas at the time of heating, and had the technical problem that we were anxious about the bad influence to metal adherend.

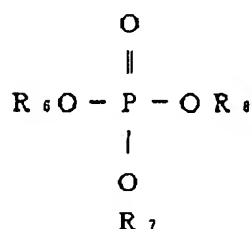
[0013] On the other hand, by the welding operator method, although there was a merit from which at least a joint separates and does not fall even if put to the elevated temperature in order not to use an organic compound for junction, distortion occurred with the heat generated at the time of welding, and the technical problem that removal of distortion was required occurred. Moreover, the technical problem that an appearance was spoiled occurred in the metal zygote which needs design nature.

[0014] The resin constituent which used the specific component acquires knowledge that there are few bad influences to the body or an environment and it is used for an application with risk of being put to a flame, and this invention came to complete this invention, in order to solve these technical problems.

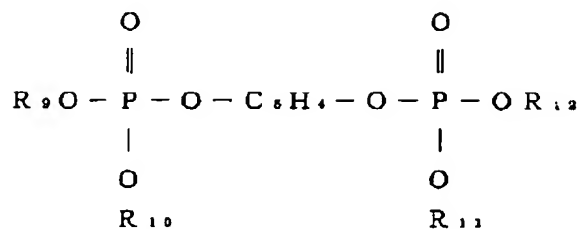
[0015]

[Means for Solving the Problem] This invention Namely, (1) polymerization nature vinyl monomer, (2) polymerization initiators, (3) It is the flame-retardant-resin constituent which comes to contain a reducing agent, (4) phosphoric ester, and (5) metal hydroxide. Furthermore, it is this flame-retardant-resin constituent that comes to contain (6) elastomer components. (1) A polymerization nature vinyl monomer is this flame-retardant-resin constituent that is a polymerization nature (meta) acrylic-acid derivative, and it is this flame-retardant-resin constituent in which (4) phosphoric ester is shown by the general formula (A) and/or the general formula (B), and is [Formula 2].

一般式 (A)



一般式 (B)



the inside of a formula, and R6, R7, R8, R9, R10, R11 and R12 -- CH3- C2H5-, C6H5-, CH3-C6H4-, or (CH3) 2-C6H3- is shown. R6, R7, R8, R9, R10, R11, and R12 -- being the same -- you may differ -- it is the 2 pharmaceutical-form flame-retardant-resin constituent with which divide this flame-retardant-resin constituent into a first agent and the second agent, a first agent comes to contain a polymerization initiator at least, and the second agent comes to contain a reducing agent at least. And it is the fire-resistant adhesives constituent which consists of this flame-retardant-resin constituent. Furthermore, it is the hardening object of this flame-retardant-resin constituent. Moreover, it is the metal zygote which it comes to join with this fire-resistant adhesives constituent.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0017] The flame-retardant-resin constituent used by this invention contains the resin constituent containing (6) elastomer components used (1) polymerization nature vinyl monomer, (2) polymerization initiators, (3) reducing agents, and if needed, and (4) phosphoric ester and (5) metal hydroxide. In addition, a resin constituent may be made to contain paraffin and an antioxidant.

[0018] As long as a radical polymerization is possible for (1) polymerization nature vinyl monomer used by this invention, what kind of thing is sufficient as it. In a polymerization nature vinyl monomer, it is desirable that a polymerization nature vinyl monomer is a polymerization nature (meta) acrylic-acid derivative in respect of a cure rate etc., it is more desirable among the polymerization nature vinyl monomer 100 mass section that polymerization nature (meta) acrylic-acid derivatives are more than 70 mass sections, and it is most desirable that all polymerization nature vinyl monomers are polymerization nature (meta) acrylic-acid derivatives.

[0019] A polymerization nature (meta) acrylic-acid derivative means a polymerization nature acrylic-acid derivative and/or a polymerization nature methacrylic-acid derivative here. These being usually liquefied thru/or a solid thing are used. The following is mentioned if it considers as a polymerization nature (meta) acrylic-acid derivative.

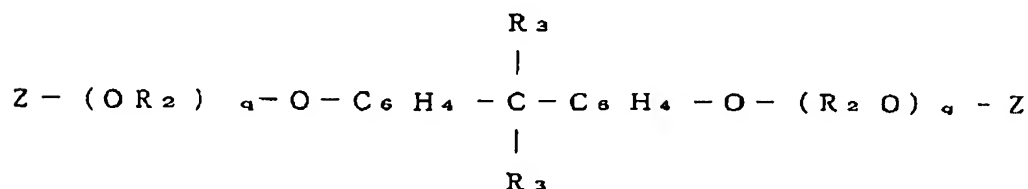
[0020] ** The monomer shown by general formula Z-O-R1 (Z) shows an acryloyl (meta) radical, a CH₂=CHCOOCH₂-CH(OH) CH₂-radical, or a CH₂=C(CH₃) COOCH₂-CH(OH) CH₂-radical among a formula, and (R1) shows hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-20, a cycloalkyl radical, benzyl, a phenyl group, a tetrahydrofurfuryl radical, a glycidyl group, a JISHIKURO pentyl radical, a JISHIKURO pentenyl radical, or (meta) an acryloyl radical.

[0021] As such a monomer, an acrylic acid (meta), a methyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) cyclohexyl, acrylic-acid (meta) benzyl, acrylic-acid (meta) tetrahydrofurfuryl, acrylic-acid (meta) JISHIKURO pentyl, acrylic-acid (meta) JISHIKURO pentenyl, glycerol (meta) acrylate, GURISERORUJI (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0022] ** The monomer shown by general formula Z-O-(R2O) p-R1. Z and R1 are as above-mentioned among a formula. R2 shows -C2H4-, -C3H6-, -CH2CH(CH3)-, -C4H8-, or -C6H12-, and p expresses the integer of 1-25.

[0023] As such a monomer, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate [for example,], 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, ethoxyethyl (meta) acrylate, polyethylene-glycol (meta) acrylate, phenoxy ethyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl oxy-ethyl (meta) acrylate, phenoxy diethylene-glycol (meta) acrylate, tripropylene GURIKORUJI (meta) acrylate and 1, and 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate etc. is mentioned.

[0024] ** General formula [** 3]



The monomer come out of and shown. Z and R2 are as above-mentioned among a formula. R3 shows

hydrogen or the alkyl group of carbon numbers 1-4, and q expresses the integer of 0-8.

[0025] As such a monomer, 2 and 2-screw (4-(meta) acryloxy phenyl) propane, 2, and 2-screw (4-(meta) acryloxy ethoxy phenyl) propane, 2, and 2-screw (4-(meta) acryloxy diethoxyphenyl) propane, 2, and 2-screw (4-(meta) acryloxy propoxy phenyl) propane and 2, and 2-screw (4-(meta) acryloxy tetra-ethoxy phenyl) propane etc. is mentioned.

[0026] ** Acrylic ester of the polyhydric alcohol which is not contained in a monomer given in the aforementioned **, **, or ** (meta).

[0027] As such a monomer, for example, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0028] ** The urethane prepolymer which has a (meth)acryloyloxy radical. Such a monomer is obtained by reacting the acrylic ester which has a hydroxyl group (meta), the organic poly isocyanate, and polyhydric alcohol.

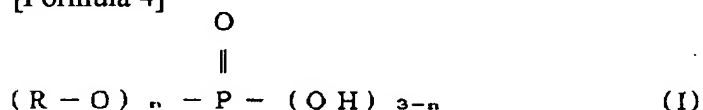
[0029] As acrylic ester which has a hydroxyl group here (meta), for example, acrylic-acid (meta) hydroxyethyl, acrylic-acid (meta) hydroxypropyl, acrylic-acid hydroxy butyl, etc. are mentioned.

[0030] Moreover, as organic poly isocyanate, toluene diisocyanate, 4, and 4-diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, etc. are mentioned.

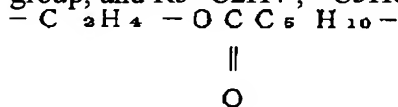
[0031] As polyhydric alcohol, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a polytetramethylene glycol, polyester polyol, etc. are mentioned.

[0032] ** The acid phosphoric-acid compound by which the following general formula (I) **** is carried out.

[Formula 4]



The inside of a formula and R are a $\text{CH}_2=\text{CR}_4\text{CO}(\text{OR}_5)$ m-radical (however, R₄ hydrogen or a methyl group, and R₅ -C₂H₄-, -C₃H₆-, -CH₂CH(CH₃)-, -C₄H₈-, -C₆H₁₂- or [Formula 5]).



An example and m express the integer of 1-10. It is shown and n expresses the integer of 1 or 2.

[0033] As an acid phosphoric-acid compound shown by this general formula (I), for example, acid phosphooxy ethyl (meta) acrylate, acid phosphooxy propyl (meta) acrylate, screw (2-(meta) acryloyloxyethyl) phosphate, etc. are mentioned. As mentioned above, one sort or two sorts or more can be used for the monomer of **, **, **, **, or **.

[0034] Moreover, as polymerization nature vinyl monomers other than a polymerization nature (meta) acrylic-acid derivative, vinyl ester, such as vinyl acetate and propionic-acid vinyl, etc. is mentioned to styrene, alpha-alkyl styrene, a divinylbenzene, vinyl ether, the divinyl ether, N-vinyl pyrrolidone, 2-vinylpyridine, and a list.

[0035] As (2) polymerization initiators used by this invention, organic peroxide is desirable. As organic peroxide, a cumene hydroperoxide, paramenthane hydroperoxide, tertiary butyl hydroperoxide, diisopropylbenzene dihydro peroxide, methyl ethyl ketone peroxide, benzoyl peroxide, tertiary butylperoxy benzoate, etc. are mentioned. In these, a cumene hydroperoxide is desirable in respect of reactivity.

[0036] The amount of the polymerization initiator used has desirable 0.1 - 20 mass section to the polymerization nature vinyl monomer 100 mass section, and its 1 - 10 mass section is more desirable. There is fear that a cure rate is slow, in case of under the 0.1 mass section, and when 20 mass sections are exceeded, there is a possibility that storage stability may worsen.

[0037] (3) reducing agents used by this invention react with said polymerization initiator, and if it is the

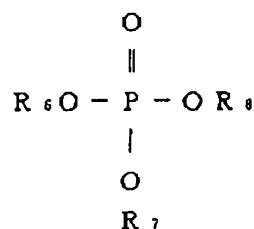
well-known reducing agent which generates a radical, they can be used. As a typical reducing agent, tertiary amine, a thiourea derivative, a transition-metals salt, etc. are mentioned.

[0038] As tertiary amine, triethylamine, tripropylamine, tributylamine and N, and N-dimethyl-p-toluidine etc. is mentioned. As a thiourea derivative, 2-mercaptobenzimidazole, a methylthio urea, a SHIBUCHIRUCHIO urea, a tetra-methylthio urea, ethylenetiourea, etc. are mentioned. As a transition-metals salt, for example, naphthenic-acid cobalt, copper naphthenate, vanadyl acetylacetonate, etc. are mentioned. In these, in respect of reactivity, a transition-metals salt is desirable and vanadyl acetylacetonate is more desirable.

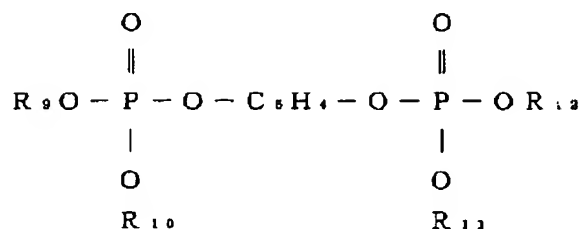
[0039] The amount of the reducing agent used has desirable 0.05 - 15 mass section to the polymerization nature vinyl monomer 100 mass section, and its 0.5 - 5 mass section is more desirable. There is fear that a cure rate is slow, in case of under the 0.05 mass section, if 15 mass sections are exceeded, an unreacted reducing agent will remain, and there is a possibility that bond strength may fall.

[0040] The phosphoric ester which is a fire-resistant point and is shown by the general formula (A) and/or the general formula (B) as (4) phosphoric ester used by this invention is desirable.

[Formula 6]
一般式 (A)



一般式 (B)



(R6, R7, R8, R9, R10, R11, and R12 show CH₃-, C₂H₅-, C₆H₅-, CH₃-C₆H₄-, or (CH₃)₂-C₆H₃- among a formula, and even if R6, R7, R8, R9, R10, R11, and R12 are the same, they may be good, and they may differ)

[0041] As phosphoric ester shown by the general formula (A) and/or the general formula (B), triethyl phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, trixylenyl phosphate, cresyl diphenyl phosphate, cresyl -2, 6-xylenyl phosphate, TOREZORUSHINORUJI phosphate, phosphoric-acid-t-buthylphenyl phosphate, and aromatic series condensed-phosphoric-acid ester are mentioned, for example.

[0042] In these, the Lynn content per unit weight is high, one or more sorts in the group which fire retardancy becomes from triethyl phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, and trixylenyl phosphate at a large point are desirable, triethyl phosphate and/or triphenyl phosphate are more desirable, and triphenyl phosphate is [the boiling point is low and] the most desirable at the point which a paint furnace cannot pollute easily in case baking finish of the adherend joined using this flame-retardant-resin constituent is carried out in a paint furnace.

[0043] The amount of the phosphoric ester used has desirable 5 - 40 mass section to the resin constituent 100 mass section containing (6) elastomer components used (1) polymerization nature vinyl monomer, (2) polymerization initiators, (3) reducing agents, and if needed, and its 10 - 30 mass section is more

desirable. Since the rate of the metal hydroxide added in order not to acquire sufficient fire retardancy and to acquire sufficient fire retardancy increases in case of under 5 mass sections, when there is a possibility that spreading of an adhesives constituent may become difficult, with a remarkable viscosity rise and 40 mass sections are exceeded, there is a possibility that an adhesive property may fall extremely.

[0044] What causes emission of water of crystallization to within the limits which is 200-400 degrees C to which the pyrolysis and depolymerization of each component in a resin constituent may happen as a (5) metal hydroxide used by this invention is desirable. As what fulfills this condition, an aluminum hydroxide and/or a magnesium hydroxide are desirable. In these, an aluminum hydroxide is desirable hardenability and in respect of fire retardancy.

[0045] The amount of the metal hydroxide used has desirable 10 - 75 mass section to the resin constituent 100 mass section containing (6) elastomer components used (1) polymerization nature vinyl monomer, (2) polymerization initiators, (3) reducing agents, and if needed, and its 30 - 50 mass section is more desirable. When sufficient fire retardancy is not acquired in case of under 10 mass sections, but there is a possibility that bond strength may fall and 75 mass sections are exceeded, there is a possibility that spreading of an adhesives constituent may become difficult, with a remarkable viscosity rise.

[0046] the addition approach of phosphoric ester and a metal hydroxide -- especially -- a limit -- there is nothing -- ** first agent and the second agent -- the approach of adding another thing to each, the approach of adding only to ** one **, and ** -- the same -- comparatively -- coming out -- etc. -- although there is the approach of distributing equally [every / an amount], it is the point that the viscosity of a first agent and the second agent becomes equal, and the approach of ** is desirable.

[0047] Furthermore, it is desirable to use (6) elastomer components in order to raise the toughness of a resin constituent in this invention. As for an elastomer component, what says the high polymer which has rubber-like elasticity, and can be dissolved or distributed to an acrylic (meta) monomer in ordinary temperature is desirable.

[0048] As such (6) elastomer components An acrylonitrile-butadiene-methacrylic-acid copolymer, an acrylonitrile-butadiene-methyl methacrylate copolymer, A methyl methacrylate-butadiene-acrylonitrile styrene copolymer, Methyl methacrylate-Butadiene Styrene (MBS), In an acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer and a list, acrylonitrile-butadiene rubber, a line -- various synthetic rubber, such as polyurethane, a styrene butadiene rubber, chloroprene rubber, and butadiene rubber, -- Styrene thermoplastic elastomers, such as natural rubber and styrene-polybutadiene-styrene system synthetic rubber, Thermoplastic elastomer olefin called polyethylene-EPDM synthetic rubber, Thermoplastic elastomer urethane [list], such as a caprolactone mold, a horse mackerel peat mold, and a PTMG mold, Thermoplastic elastomer polyester called polybutylene terephthalate-polytetramethylene glycol multi-block polymer, Thermoplastic elastomer vinyl chloride etc. is mentioned to thermoplastic elastomer polyamide, such as a nylon-polyol block copolymer and a nylon-polyester block copolymer, thermoplastic 1,2-polybutadiene, and a list. If these elastomer components have good compatibility, they can use one sort or two sorts or more. Moreover, the polybutadiene which carried out end methacrylic denaturation can also be used.

[0049] In these, in respect of [over a resin constituent] solubility and an adhesive property, a methyl methacrylate-butadiene-acrylonitrile styrene copolymer and/or acrylonitrile-butadiene rubber are desirable, and concomitant use of a methyl methacrylate-butadiene-acrylonitrile styrene copolymer and acrylonitrile-butadiene rubber is more desirable.

[0050] The amount of the elastomer component used has desirable 5 - 50 mass section to the polymerization nature vinyl monomer 100 mass section, and its 10 - 30 mass section is more desirable. When there is a possibility that peel adhesion and impact bonding strength may fall, in case of under 5 mass sections and 50 mass sections are exceeded, there is a possibility that viscosity may be too high and activity top un-arranging may arise.

[0051] Moreover, the adhesives constituent of this invention can use various paraffin, in order to make quick hardening of the part which is in contact with air. As paraffin, paraffin, a micro crystallin wax, a KARUNABA wax, the beeswax, lanolin, a spermaceti, a ceresin, candelilla wax, etc. are mentioned. In

these, paraffin is desirable. The melting point of paraffin has a 40-100-degree C desirable thing.

[0052] As for the amount of the paraffin used, it is desirable that it is 0.1 - 5 mass section to the polymerization nature vinyl monomer 100 mass section. When there is a possibility that hardening of the part which is in contact with air may worsen, in case of under the 0.1 mass section and 5 mass sections are exceeded, there is a possibility that bond strength may fall.

[0053] Furthermore, various kinds of antioxidants which contain polymerization inhibitor in order to improve storage stability can be used. As an anti-oxidant, hydroquinone, the hydroquinone monomethyl ether, 2, 6-JITA challis butyl-p-cresol, 2, 2'- methylenebis (4-methyl-6-tertiary butylphenol), triphenyl phosphite, phenothiazin, and N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylene diamine, etc. are mentioned. In these, p-methoxy phenol is desirable.

[0054] The amount of the anti-oxidant used has desirable 0.001 - 3 mass section to the polymerization nature vinyl monomer 100 mass section. When there is a possibility that it may be ineffective, in case of under the 0.001 mass section and 3 mass sections are exceeded, there is a possibility that a cure rate may fall.

[0055] In this invention, in order to carry out adjustment and viscous and fluid adjustment of viscosity, bulking agents, such as an impalpable powder silica, may be used. The matter already known [rusr-proofer / the plasticizer, the coloring agent,] by the request other than these may be used.

[0056] An adhesives constituent and using it as an adhesives constituent of two pharmaceutical forms preferably especially are mentioned preferably as an embodiment of this invention. About two pharmaceutical forms, while storing all the indispensable components of the adhesives constituent of this invention, it does not mix, but an adhesives constituent is divided into a first agent and the second agent, a polymerization initiator is stored in a first agent and a reducing agent is separately stored in the second agent at least. Two pharmaceutical forms are desirable at the point of excelling in storage stability. In this case, it can be used as an adhesives constituent of two pharmaceutical forms by applying that it is simultaneous or separately, contacting and hardening both **.

[0057] Adherend is joined with the adhesives constituent of this invention, and a zygote is produced. About the various ingredients of adherend, although there are no limits, such as paper, wood, a ceramic, glass, pottery, rubber, plastics, mortar, concrete, and a metal, when adherend is a metal, they show the outstanding adhesive property.

[0058]

[Example] An example explains this invention to a detail further below. In addition, the mass section shows the unit of the amount of each matter used hereafter. The following cable addresses were used about each matter. In addition, the melting point of paraffin is about 56 degrees C.

[0059] [Cable address]

NBR -- acrylonitrile-butadiene rubber MBAS: methyl methacrylate-swine JIEN-acrylonitrile styrene copolymer acidity phosphorus-compounds: -- acid FOSUFOKISHI ethyl methacrylate TPP: triphenyl phosphate TEP: triethyl phosphate [0060] Moreover, about various physical properties, it measured as follows.

[0061] [Viscosity] JIS According to K-7117, it took a first agent and the 500ml of the second agent at a time, and what was left in the 25-degree C thermostat for 24 hours was made into the sample.

Measurement of viscosity was continuously measured for 2 minutes using the single cylindrical viscometer at 25 degrees C (the number of rotor rotations: 20rpm).

[0062] [Tensile shear bond strength] JIS According to K-6856, what carried out equivalent mixing of a first agent and the second agent was applied to one of the two of a test piece (100mmx25mmx1.6mmt, SECC steel plate), and after that, after having already piled up test piece of one of the two immediately and making it rival, what recuperated itself at the room temperature for 24 hours was made into the sample. The tensile shear bond strength (unit: MPa) of a sample was measured by part for speed-of-testing/of 10mm under the environment of the temperature of 23 degrees C, and 50% of relative humidity.

[0063] [Fire retardancy] According to the UL-94 perpendicular methods of testing for combustion, the hardened material with a thickness of 1/8 inch (0.3175cm) was produced, and flammability was

evaluated.

[0064] The resin constituent of the presentation shown in example of experiment 1 table 1 was prepared. The 2 pharmaceutical-form fire retardancy adhesives constituent of the presentation shown in Table 2 was prepared using this resin constituent, and physical properties were evaluated. A result is shown in Table 2.

[0065]

[Table 1]

樹脂組成物のN o .	A - 1
N B R	1 0 . 0
M B A S	6 . 7
メチルメタクリレート	4 6 . 7
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	1 5 . 6
イソボニルメタクリレート	1 5 . 6
クメンハイドロパーオキサイド	4 . 6
パラフィン	0 . 4
p-メトキシフェノール	0 . 4
樹脂組成物のN o .	A - 2
N B R	1 0 . 0
M B A S	7 . 0
メチルメタクリレート	4 8 . 3
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	1 6 . 2
イソボニルメタクリレート	1 6 . 2
バナジルアセチルアセトネート	0 . 6
パラフィン	0 . 4
酸性リン酸化合物	0 . 9

使用量の単位は質量部。

[0066]

[Table 2]

実験 No.		2 - 1	2 - 2	1 - 1	2 - 3	2 - 3
使用量	第一剤	樹脂組成物 A - 1 T P P T E P 水酸化アルミニウム	100 0 0 40	100 10 0 40	100 20 0 40	100 0 20 40
	第二剤	樹脂組成物 A - 2 T P P T E P 水酸化アルミニウム	100 0 0 40	100 10 0 40	100 30 0 40	100 0 20 40
評価結果	第一剤粘度 (mPa・s)	110,000	39,000	23,000	16,000	37,000
	第二剤粘度 (mPa・s)	98,000	35,000	21,000	15,000	32,000
備考	引張剪断接着強さ (MPa)	22.7	15.2	13.4	11.7	18.6
	難燃性	out	V-1	V-1	V-1	V-1
		比較例	実施例	実施例	実施例	実施例

使用量の単位は質量部。

[0067] It carried out like the example 1 of an experiment except having prepared the 2 pharmaceutical-form fire retardancy adhesives constituent of the presentation shown in example of experiment 2 table 3. A result is shown in Table 3.

[0068]

[Table 3]

実験 N o .			2 - 1	2 - 2	1 - 1	2 - 3
使用量	第一剤	樹脂組成物 A - 1	100	100	100	100
		T P P	20	20	20	20
		水酸化アルミニウム	0	30	40	50
	第二剤	樹脂組成物 A - 2	100	100	100	100
		T P P	40	40	40	40
		水酸化アルミニウム	0	30	40	50
評価結果	第一剤粘度 (mPa・s)		4,500	16,000	23,000	39,000
	第二剤粘度 (mPa・s)		4,300	15,000	21,000	36,000
	引張剪断接着強さ (MPa)		8.0	11.2	13.4	15.1
	難燃性		out	V-1	V-1	V-1
備考			比較例	実施例	実施例	実施例

使用量の単位は質量部。

[0069]

[Effect of the Invention] Since the metal zygote which had few bad influences to the body or an environment, and was excellent in fire retardancy and an adhesive property is obtained with the flame-retardant-resin constituent of this invention, the benefit on the industry is very large.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (1) The flame-retardant-resin constituent which comes to contain a polymerization nature vinyl monomer, (2) polymerization initiators, (3) reducing agents, (4) phosphoric ester, and (5) metal hydroxide.

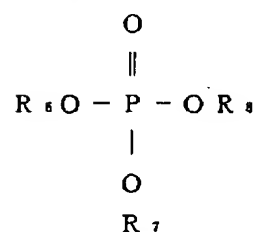
[Claim 2] Furthermore, the flame-retardant-resin constituent according to claim 1 which comes to contain (6) elastomer components.

[Claim 3] (1) The flame-retardant-resin constituent according to claim 1 or 2 whose polymerization nature vinyl monomer is a polymerization nature (meta) acrylic-acid derivative.

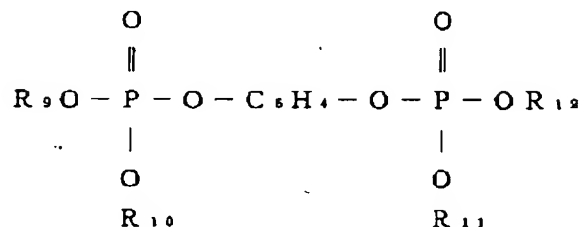
[Claim 4] (4) A flame-retardant-resin constituent given [of the claims 1-3 phosphoric ester is indicated to be by the general formula (A) and/or the general formula (B)] in 1 term.

[Formula 1]

一般式 (A)



一般式 (B)



(R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, and R₁₂ show CH₃-, C₂H₅-, C₆H₅-, CH₃-C₆H₄-, or (CH₃)₂-C₆H₃- among a formula, and even if R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, and R₁₂ are the same, they may be good, and they may differ)

[Claim 5] The 2 pharmaceutical-form flame-retardant-resin constituent with which a flame-retardant-resin constituent given [of the claims 1-4] in 1 term is divided into a first agent and the second agent, a first agent comes to contain a polymerization initiator at least, and the second agent comes to contain a reducing agent at least.

[Claim 6] The fire-resistant adhesives constituent which consists of a flame-retardant-resin constituent

given [of the claims 1-5] in 1 term.

[Claim 7] The hardening object of a flame-retardant-resin constituent given [of the claims 1-5] in 1 term.

[Claim 8] The metal zygote which it comes to join with a fire-resistant adhesives constituent given in claim 6 term.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-261723

(P2001-261723A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 8 F 2/44

C 0 8 F 2/44

A 4 J 0 1 1

B 4 J 0 2 6

C 4 J 0 4 0

291/02

291/02

C 0 9 J 4/02

C 0 9 J 4/02

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-81946(P2000-81946)

(22) 出願日 平成12年3月23日 (2000.3.23)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 三原 英裕

群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業

株式会社渋川工場内

(72) 発明者 櫻井 哲也

群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業

株式会社渋川工場内

(72) 発明者 田口 広一

群馬県渋川市中村1135番地 電気化学工業

株式会社渋川工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物、難燃性接着剤組成物及び金属接合体

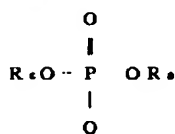
(57) 【要約】

【課題】 人体や環境への悪影響が少なく、難燃性と接着性に優れた難燃性樹脂組成物と難燃性接着剤組成物の提供。

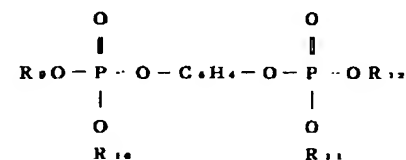
【解決手段】 (1) 重合性ビニルモノマー、(2) 重合開始剤、(3) 還元剤、(4) リン酸エステル及び(5) 金属水酸化物を含有する難燃性樹脂組成物。さらに、(6) エラストマー成分を含有してもよく、難燃性接着剤組成物としてもよい。リン酸エステルとしては、一般式 (A) 及び/又は一般式 (B) で示されるものが好ましい。

【化7】

一般式 (A)



一般式 (B)



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、

及びR₁₂はCH₃-、C₂H₅-、C₃H₇-、C₄H₉-、C₆H₅-、C₆H₄-又は(CH₂)_n-C₆H₅-を示し、

R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃

は同一でもよく、異なってもよい)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 重合性ビニルモノマー、(2) 重合開始剤、(3) 還元剤及び(4) リン酸エステル及び(5) 金属水酸化物を含有してなる難燃性樹脂組成物。

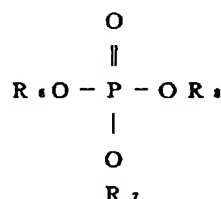
【請求項2】 さらに、(6) エラストマー成分を含有してなる請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 (1) 重合性ビニルモノマーが重合性(メタ)アクリル酸誘導体である請求項1又は2記載の難燃性樹脂組成物。

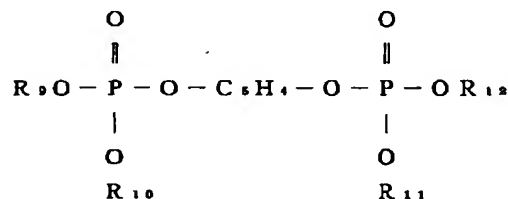
【請求項4】 (4) リン酸エステルが一般式(A)及び/又は一般式(B)で示される請求項1～3のうちの1項記載の難燃性樹脂組成物。

【化1】

一般式(A)



一般式(B)



(式中、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁及びR₁₂はC₁H₃-、C₂H₅-、C₆H₅-、CH₃-C₆H₄-又は(C₁H₃)₂-C₆H₃-を示し、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁及びR₁₂は同一でもよく、異なってもよい)

【請求項5】 請求項1～4のうちの1項記載の難燃性樹脂組成物を第一剤及び第二剤に分け、第一剤が少なくとも重合開始剤を含有してなり、第二剤が少なくとも還元剤を含有してなる二剤型難燃性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のうちの1項記載の難燃性樹脂組成物からなる難燃性接着剤組成物。

【請求項7】 請求項1～5のうちの1項記載の難燃性樹脂組成物の硬化体。

【請求項8】 請求項6項記載の難燃性接着剤組成物により接合してなる金属接合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着性に優れた難燃性樹脂組成物、特に金属の接合に適した常温硬化型の難燃性接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】金属板は、建築物の内装材、例えば間仕切板、ドア及びエレベーター等や収納庫に使用されている。

【0003】金属接着に使用する接着剤として、省力化、省資源及び省エネルギーの点で、常温下、短時間で硬化する常温速硬化型接着剤組成物を使用することが要求されている。従来、常温速硬化型接着剤組成物としては、二液型速硬化エポキシ系接着剤組成物、嫌気性接着剤組成物、瞬間接着剤組成物及び第二世代のアクリル系接着剤組成物(SGA)が知られている。

【0004】二液型速硬化エポキシ系接着剤は、主剤と硬化剤を計量、混合して被着体に塗布し、主剤と硬化剤の反応により硬化するものである。しかしながら、二液型速硬化エポキシ系接着剤は剥離強度と衝撃強度が低いという欠点があった。

【0005】嫌気性接着剤は、被着体間において接着剤組成物を圧着して空気を遮断することにより硬化するものである。しかしながら、嫌気性接着剤組成物は、圧着する際に接着剤組成物の一部が被着体からハミ出した場合、ハミ出した部分は空気に接触するために硬化しないという欠点があった。又、被着体間のクリアランスが大きい場合も硬化しないという欠点があった。

【0006】瞬間接着剤は通常シアノアクリレートを主成分とし、作業性に優れている。しかしながら、剥離強度や衝撃強度が低いという欠点があり、耐湿性と耐水性が劣るという欠点があった。

【0007】SGAは二液性であるが、二液の正確な計量を必要とせず、計量や混合が不完全でも、時には二液の接触だけでも、常温で数分～数十分で硬化するため、作業性に優れ、しかも剥離強度や衝撃強度が高く、ハミ出し部分の硬化も良好であるために、広く用いられている。

【0008】しかしながら、硬化したSGAは有機高分子化合物であるために、SGAにより接着した金属接合体が火災に遭った場合は、高分子鎖の解重合または熱分解を生じ、接着剤としての機能が果たせなくなる。その結果、火災発生が想定される用途に使用される金属接合体には、従来のSGAを使用できないという制約があった。

【0009】この結果、接合部が火災に曝される危険のある用途には、難燃性を付与した両面テープを用いる方法や溶接工法が採用されている。

【0010】難燃性を付与した両面テープを用いる方法として特開平9-194797号公報や特開平10-140094号公報には、光重合開始剤とポリリン酸アンモニウムを添加した速硬化型難燃性両面テープが開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この方法では被着体が紫外線を透過し得る必要があるために金

属接着が出来ず、又、接着性が小さいために長期間高加重が加わる用途では耐久性が不足するという課題があった。

【0012】又、特開平8-198907号公報には、芳香族環を臭素化した難燃剤と三酸化アンチモンとを配合した難燃性両面テープが開示されている。しかしながら、ハロゲン化合物と三酸化アンチモンの難燃性化合物の組み合わせは相乗効果により難燃性は優れるものの、ハロゲン化難燃剤は分解時にダイオキシンを発生することが危惧され、加熱時に腐食性のガスを発生し、金属被

着体への悪影響が懸念されるという課題があった。【0013】一方、溶接工法では、接合に有機化合物を用いないため、高温に曝されても接合部位が剥がれ落ちないメリットがあるものの、溶接時に発生する熱により歪みが発生し、歪みの除去作業が必要であるという課題があった。又、意匠性が必要な金属接合体では外観が損なわれるという課題があった。

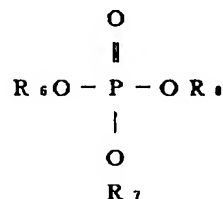
【0014】本発明は、これらの課題を解決するために、特定の成分を用いた樹脂組成物が、人体や環境への悪影響が少なく、且つ火炎に曝される危険のある用途に

用いられるとの知見を得て、本発明を完成するに至った。

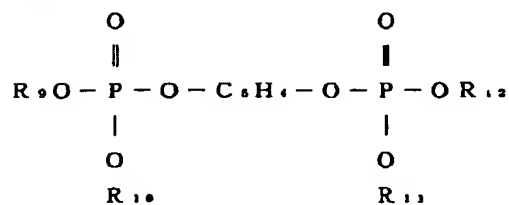
【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、(1) 重合性ビニルモノマー、(2) 重合開始剤、(3) 還元剤及び(4) リン酸エステル及び(5) 金属水酸化物を含有してなる難燃性樹脂組成物であり、さらに、(6) エラストマー成分を含有してなる該難燃性樹脂組成物であり、(1) 重合性ビニルモノマーが重合性(メタ)アクリル酸誘導体である該難燃性樹脂組成物であり、(4) リン酸エステルが一般式(A)及び/又は一般式(B)で示される該難燃性樹脂組成物であり、

【化2】

一般式(A)



一般式(B)



(式中、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁及びR₁₂はC₁H₃-、C₂H₅-、C₆H₅-、CH₃-C₆H₄-又は(C₆H₅)₂-C₆H₃-を示し、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁及びR₁₂は同一でもよく、異なってもよい) 該難燃性樹脂組成物を第一剤及び第二剤に分け、第一剤が少なくとも重合開始剤を含有してなり、第二剤が少なくとも還元剤を含有してなる二剤型難燃性樹脂組成物である。そして、該難燃性樹脂組成物からなる難燃性接着剤組成物である。さらに、該難燃性樹脂組成物の硬化体である。又、該難燃性接着剤組成物により接合してなる金属接合体である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

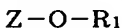
【0017】本発明で使用する難燃性樹脂組成物は、

(1) 重合性ビニルモノマー、(2) 重合開始剤、(3) 還元剤及び必要に応じて用いる(6) エラストマー成分を含有する樹脂組成物と、(4) リン酸エステル及び(5) 金属水酸化物とを含有するものである。なお、樹脂組成物には、パラフィン類や酸化防止剤を含有させてもよい。

【0018】本発明で使用する(1) 重合性ビニルモノマーは、ラジカル重合可能であればいかなるものでもよい。重合性ビニルモノマーの中では、硬化速度等の点で、重合性ビニルモノマーが重合性(メタ)アクリル酸誘導体であることが好ましく、重合性ビニルモノマー100質量部中、重合性(メタ)アクリル酸誘導体が70質量部以上であることがより好ましく、重合性ビニルモノマーが全て重合性(メタ)アクリル酸誘導体であることが最も好ましい。

【0019】ここで重合性(メタ)アクリル酸誘導体とは、重合性アクリル酸誘導体及び/又は重合性メタクリル酸誘導体をいう。これらは通常、液状ないし固形状のものが使用される。重合性(メタ)アクリル酸誘導体としては例えば、次のようなものが挙げられる。

【0020】①一般式

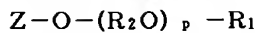


で示される単量体。式中、Zは(メタ)アクリロイル基、CH₂=CHCOOCH₂-CH(OH)CH₂-基又はCH₂=C(CH₃)COOCH₂-CH(OH)CH₂-基を示し、R₁は水素、炭素数1~20のアルキル基、シクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、テトラヒドロフルフリル基、グリシジル基、ジシクロペンチル基、ジシクロペンテニル基又は(メタ)アクリロイル基を示す。

【0021】このような単量体としては例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、グリセロール(メタ)アクリレート及びグリセロールジ(メタ)アクリレート等が挙げら

れる。

【0022】②一般式



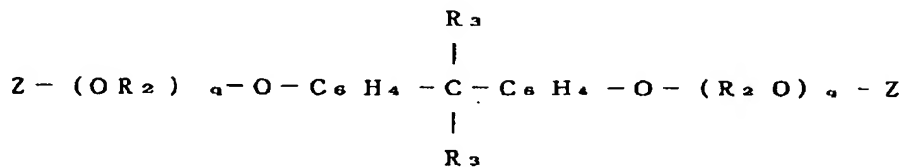
で示される単量体。式中、Z及びR₁は前述の通りである。R₂は-C₂H₄-、-C₃H₆-、-CH₂CH(CH₃)-、-C₄H₈-又は-C₆H₁₂-を示し、pは1~25の整数を表す。

【0023】このような単量体としては例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メ

*タ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート及び1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0024】③一般式

【化3】



で示される単量体。式中、Z及びR₂は前述の通りである。R₃は水素又は炭素数1~4のアルキル基を示し、qは0~8の整数を表す。

【0025】このような単量体としては例えば、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシプロポキシフェニル)プロパン及び2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシテトラエトキシフェニル)プロパン等が挙げられる。

【0026】④前記①、②又は③に記載の単量体に含まれない多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル。

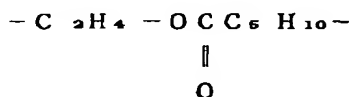
【0027】このような単量体としては例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0028】⑤ (メタ)アクリロイルオキシ基を有す※



式中、RはCH₂=CR₄CO(OR₅)_a-基(但し、R₄は水素又はメチル基、R₅は-C₂H₄-、-C₃H₆-、-CH₂CH(CH₃)-、-C₄H₈-、-C₆H₁₂-又は

【化5】



を示し、mは1~10の整数を表す。)を示し、nは1又は2の整数を表す。

【0033】この一般式(I)で示される酸性リン酸化合物としては例えば、アシッドホスホオキシエチル(メ★50

※るウレタンプレポリマー。このような単量体は、例えば水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル、有機ポリイソシアネート及び多価アルコールを反応することにより得られる。

20 【0029】ここで水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル及び(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル等が挙げられる。

【0030】又、有機ポリイソシアネートとしては例えば、トルエンジイソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

30 【0031】多価アルコールとしては例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール及びポリエステルポリオール等が挙げられる。

【0032】⑥ 下記一般式(I)で示される酸性リン酸化合物。

【化4】

40★タ)アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル(メタ)アクリレート及びビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)フォスフェート等が挙げられる。以上、①、②、③、④、⑤又は⑥の単量体は、1種又は2種以上を使用することができる。

【0034】又、重合性(メタ)アクリル酸誘導体以外の重合性ビニルモノマーとしては例えば、スチレン、α-アルキルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルエーテル、ジビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、並びに、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル等のビニルエステル等が挙げられる。

【0035】本発明で使用する(2)重合開始剤としては、有機過酸化物が好ましい。有機過酸化物としては例えば、クメンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド及びターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられる。これらの中では、反応性の点で、クメンハイドロパーオキシドが好ましい。

【0036】重合開始剤の使用量は、重合性ビニルモノマー100質量部に対して0.1~20質量部が好ましく、1~10質量部がより好ましい。0.1質量部未満だと硬化速度が遅いおそれがあり、20質量部を越えると貯蔵安定性が悪くなるおそれがある。

【0037】本発明で使用する(3)還元剤は、前記重合開始剤と反応し、ラジカルを発生する公知の還元剤であれば使用できる。代表的な還元剤としては例えば、第3級アミン、チオ尿素誘導体及び遷移金属塩等が挙げられる。

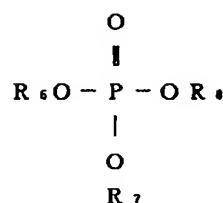
【0038】第3級アミンとしては例えば、トリエチルアミン、トリアロヒルアミン、トリブチルアミン及びN,N-ジメチルパラトルイジン等が挙げられる。チオ尿素誘導体としては例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール、メチルチオ尿素、シブチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素及びエチレンチオ尿素等が挙げられる。遷移金属塩としては例えば、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅及びバナジリアセチルアセトネート等が挙げられる。これらの中では、反応性の点で、遷移金属塩が好ましく、バナジリアセチルアセトネートがより好ましい。

【0039】還元剤の使用量は重合性ビニルモノマー100質量部に対して0.05~15質量部が好ましく、0.05~5質量部がより好ましい。0.05質量部未満だと硬化速度が遅いおそれがあり、15質量部を越えると未反応の還元剤が残り、接着強度が低下するおそれがある。

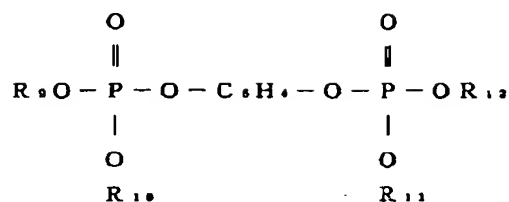
【0040】本発明で使用する(4)リン酸エステルとしては、難燃性の点で、一般式(A)及び/又は一般式(B)で示されるリン酸エステルが好ましい。

【化6】

一般式(A)



一般式(B)



(式中、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁及びR₁₂はC₁H₃-、C₂H₅-、C₆H₅-、CH₃-C₆H₄-又は(C₆H₅)₂-C₆H₃-を示し、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁及びR₁₂は同一でもよく、異なってもよい)

【0041】一般式(A)及び/又は一般式(B)で示されるリン酸エステルとしては、例えばトリエチルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、クレジル-2,6-キシレニルフォスフェート、トレゾルシノールジフォスフェート、リン酸-7-ブチルフェニルフォスフェート及び芳香族縮合リン酸エステル類等が挙げられる。

【0042】これらの中では、単位重量あたりのリン含有量が高く、難燃性が大きい点で、トリエチルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート及びトリキシレニルフォスフェートからなる群のうちの1種以上が好ましく、トリエチルフォスフェート及び/又はトリフェニルフォスフェートがより好ましく、沸点が低く、該難燃性樹脂組成物を用いて接合した被着体を塗装炉内で焼き付け塗装する際に塗装炉が汚染しにくい点で、トリフェニルフォスフェートが最も好ましい。

【0043】リン酸エステルの使用量は、(1)重合性ビニルモノマー、(2)重合開始剤、(3)還元剤及び必要に応じて用いる(6)エラストマー成分を含有する樹脂組成物100質量部に対して5~40質量部が好ましく、10~30質量部がより好ましい。5質量部未満だと十分な難燃性が得られず、又、十分な難燃性を得るために添加する金属水酸化物の割合が多くなるので著しい粘度上昇を伴い、接着剤組成物の塗布作業が困難になるおそれがあり、40質量部を越えると接着性が極端に低下するおそれがある。

【0044】本発明で使用する(5)金属水酸化物とし

ては、樹脂組成物中の各成分の熱分解や解重合が起こりうる200～400℃の範囲内に結晶水の放出を起こすものが好ましい。この条件を満たすものとして、水酸化アルミニウム及び／又は水酸化マグネシウムが好ましい。これらの中では、硬化性や難燃性の点で、水酸化アルミニウムが好ましい。

【0045】金属水酸化物の使用量は、(1)重合性ビニルモノマー、(2)重合開始剤、(3)還元剤及び必要に応じて用いる(6)エラストマー成分を含有する樹脂組成物100質量部に対して10～75質量部が好ましく、30～50質量部がより好ましい。10質量部未満だと十分な難燃性が得られず、接着強度が低下するおそれがあり、75質量部を越えると、著しい粘度上昇を伴い、接着剤組成物の塗布作業が困難になるおそれがある。

【0046】リン酸エステルと金属水酸化物の添加方法は特に制限はなく、①第一剤と第二剤それぞれに別のものを添加する方法、②一方の剤のみに添加する方法、③同じ割合で等量ずつ均等に配分する方法があるが、第一剤と第二剤の粘度が等しくなる点で、③の方法が好ましい。

【0047】さらに、本発明では、樹脂組成物の靱性を向上させる目的で、(6)エラストマー成分を使用することが好ましい。エラストマー成分とは、常温でゴム状弾性を有する高分子物質をいい、(メタ)アクリル系モノマーに溶解又は分散できるものが好ましい。

【0048】このような(6)エラストマー成分としては、アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-メチルメタクリレート共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS)、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体、並びに、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、線状ポリウレタン、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム及びブタジエンゴム等の各種合成ゴム、天然ゴム、スチレン-ポリブタジエン-スチレン系合成ゴムといったスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリエチレン-EPDM合成ゴムといったオレフィン系熱可塑性エラストマー、並びに、カプロラクトン型、アジバート型及びPTMG型といったウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールマルチブロックポリマーといったポリエステル系熱可塑性エラストマー、ナイロン-ポリオールブロック共重合体やナイロン-ポリエステルブロック共重合体といったポリアミド系熱可塑性エラストマー、1,2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、並びに、塩ビ系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。これらのエラストマー成分は相溶性が良ければ、1種又は2種以上が使用できる。又、末端メタクリル変性したポリブタジエンも使用

できる。

【0049】これらの中では、樹脂組成物に対する溶解性及び接着性の点で、メチルメタクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン共重合体及び／又はアクリロニトリル-ブタジエンゴムが好ましく、メチルメタクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン共重合体とアクリロニトリル-ブタジエンゴムの併用がより好ましい。

【0050】エラストマー成分の使用量は、重合性ビニルモノマー100質量部に対して5～50質量部が好ましく、10～30質量部がより好ましい。5質量部未満だと剥離接着強さや衝撃接着強さが低下するおそれがあり、50質量部を越えると粘度が高すぎて作業上不都合が生じるおそれがある。

【0051】又、本発明の接着剤組成物は空気に接している部分の硬化を迅速にするために各種パラフィン類を使用することができる。パラフィン類としては例えば、パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバろう、蜜ろう、ラノリン、鯨ろう、セレンシ及びガシデリラろう等が挙げられる。これらの中では、パラフィンが好ましい。パラフィン類の融点は40～100℃のものが好ましい。

【0052】パラフィン類の使用量は、重合性ビニルモノマー100質量部に対して、0.1～5質量部であることが好ましい。0.1質量部未満だと空気に接している部分の硬化が悪くなるおそれがあり、5質量部を越えると接着強度が低下するおそれがある。

【0053】更に、貯蔵安定性を改良する目的で重合禁止剤を含む各種の酸化防止剤等を使用することができる。酸化防止剤としては例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、トリフェニルホスファイト、フェノチアジン及びN-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン等が挙げられる。これらの中では、p-メトキシフェノールが好ましい。

【0054】酸化防止剤の使用量は、重合性ビニルモノマー100質量部に対して、0.001～3質量部が好ましい。0.001質量部未満だと効果がないおそれがあり、3質量部を越えると硬化速度が低下するおそれがある。

【0055】本発明では粘度の調整や粘性・流動性の調整をするために、微粉末シリカ等の充填剤を使用してもよい。これらの他にも所望により可塑剤、着色剤及び防錆剤等の既に知られている物質を使用してもよい。

【0056】本発明の実施態様として好ましくは接着剤組成物、特に好ましくは二剤型の接着剤組成物として使用することが挙げられる。二剤型については、本発明の接着剤組成物の必須成分全てを貯蔵中は混合せず、接着

剤組成物を第一剤及び第二剤に分け、第一剤に少なくとも重合開始剤を、第二剤に少なくとも還元剤を別々に貯蔵する。二剤型は貯蔵安定性に優れる点で好ましい。この場合、両剤を同時に又は別々に塗布して接触、硬化することによって、二剤型の接着剤組成物として使用できる。

【0057】本発明の接着剤組成物により被着体を接合して接合体を作製する。被着体の各種材料については、紙、木材、セラミック、ガラス、陶磁器、ゴム、プラスチック、モルタル、コンクリート及び金属等制限は無いが、被着体が金属の場合、優れた接着性を示す。

【0058】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお、以下、各物質の使用量の単位は質量部で示す。各物質については、次のような略号を使用した。

尚、パラフィンの融点は約56℃である。

【0059】〔略号〕

NBR:アクリロニトリル-ブタジエンゴム

MBAS:メチルメタクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン共重合体

酸性リン化合物:アシッドフォスフォキシエチルメタクリレート

TPP:トリフェニルフォスフェート

TEP:トリエチルフォスフェート

*【0060】又各種物性については、次のようにして測定した。

【0061】〔粘度〕JIS K-7117に従い、第一剤と第二剤を500mlずつ取り、25℃の恒温槽に24時間放置したものを試料とした。粘度の測定は25℃で単一円筒型粘度計を用いて2分間連続して測定した(ローター回転数:20rpm)。

【0062】〔引張剪断接着強さ〕JIS K-6856に従い、試験片(100mm×25mm×1.6mm t、SECC鋼板)の片方に第一剤と第二剤を等量混合したものを塗布し、その後、直ちにもう片方の試験片を重ね合わせて張り合わせた後、室温で24時間養生したものを試料とした。試料の引張剪断接着強さ(単位:MPa)は、温度23℃、相対湿度50%の環境下において、引張速度10mm/分で測定した。

【0063】〔難燃性〕UL-94垂直燃焼試験法に準じて厚さ1/8インチ(0.3175cm)の硬化物を作製し、燃焼性を評価した。

【0064】実験例1

20 表1に示す組成の樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を用いて、表2に示す組成の二剤型難燃性接着剤組成物を調製し、物性を評価した。結果を表2に示す。

【0065】

【表1】

樹脂組成物のNo.	A-1
NBR	10.0
MBAS	6.7
メチルメタクリレート	46.7
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	15.6
イソボルニルメタクリレート	15.6
クメンハイドロパーオキシサイド	4.6
パラフィン	0.4
p-メトキシフェノール	0.4
樹脂組成物のNo.	A-2
NBR	10.0
MBAS	7.0
メチルメタクリレート	48.3
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	16.2
イソボルニルメタクリレート	16.2
バナジルアセチルアセトネート	0.6
パラフィン	0.4
酸性リン化合物	0.9

使用量の単位は質量部。

【0066】

※ ※【表2】

実験 No.		2-1	2-2	1-1	2-3	2-3
使用量	第一剤	100 0 0 40	100 10 0 40	100 20 0 40	100 30 0 40	100 0 20 40
	第二剤	100 0 0 40	100 10 0 40	100 20 0 40	100 30 0 40	100 0 20 40
評価結果	第一剤粘度 (mPa・s)	110,000	39,000	23,000	16,000	37,000
	第二剤粘度 (mPa・s)	98,000	35,000	21,000	15,000	32,000
備考	引張剪断接着強さ (MPa)	22.7	15.2	13.4	11.7	18.6
	離燃性	out	V-1	V-1	V-1	V-1
備考		比較例	実施例	実施例	実施例	実施例

使用量の単位は質量部。

【0067】実験例2

*す。

表3に示す組成の二剤型難燃性接着剤組成物を調製した 40 【0068】
 こと以外は、実験例1と同様に行った。結果を表3に示* 【表3】

実 験 N o .			2 - 1	2 - 2	1 - 1	2 - 3
使用 量	第 一 剤	樹 脂 組 成 物 A - 1	100	100	100	100
		T P P	20	20	20	20
		水 酸 化 ア ル ミ ニ ウ ム	0	30	40	50
	第 二 剤	樹 脂 組 成 物 A - 2	100	100	100	100
		T P P	40	40	40	40
		水 酸 化 ア ル ミ ニ ウ ム	0	30	40	50
評 価 結 果	第 一 剤 粘 度 (mPa・s)		4,500	16,000	23,000	39,000
	第 二 剤 粘 度 (mPa・s)		4,300	15,000	21,000	36,000
	引 張 剪 断 接 着 強 さ (MPa)		8.0	11.2	13.4	15.1
	難 燃 性		out	V-1	V-1	V-1
備 考			比 較 例	実 施 例	実 施 例	実 施 例

使用量の単位は質量部。

【0069】

*金属接合体が得られるので、その産業上の有益性は極めて大きい。

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物によって、人

体や環境への悪影響が少なく、難燃性と接着性に優れた*20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト(参考)

C 09 J 11/02

C 09 J 11/02

Fターム(参考) 4J011 PA07 PA46 PA54 PA64 PA66
PA76 PA78 PA88 PA95 PA96
PB29 PB40 PC02
4J026 AA06 AA12 AA25 AA45 AA49
AA68 AB07 AB28 AB46 AC02
AC10 AC11 AC12 AC32 BA27
BA28 BA30 BA50 BB01 DB05
GA06 GA07
4J040 CA012 CA052 CA062 CA152
DA122 DB042 DC022 DF032
DF052 DF082 DM012 ED042
ED162 EE052 EF002 EF112
EG002 FA041 FA042 FA061
FA062 FA071 FA072 FA091
FA092 FA131 FA132 FA141
FA142 FA151 FA152 FA161
FA162 FA171 FA172 FA211
FA212 FA281 FA282 FA291
FA292 GA01 GA05 GA07
GA08 GA17 HA136 HA156
HB27 HB41 HC03 HC07 HD08
HD20 HD24 HD43 JA02 JB02
KA12 KA21 KA36 LA06 LA08
MA02 NA12